

大規模コンピュータシミュレーションによるマイクロクラスターの安定構造と電子状態に関する研究

著者	橋 祐一
号	1818
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/10097/10625

氏 名	はし ゆう いち 橋 祐 一
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成10年3月13日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭和62年3月 東北大学大学院理学研究科天文学専攻前期課程 修了
学 位 論 文 題 目	大規模コンピューターシミュレーションによる マイクロクラスターの安定構造と電子状態に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 川添 良幸 東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 早稻田 嘉夫

論 文 内 容 要 旨

本研究では、量子論的計算手法を用いて、巨視的な物質にはない特有の機能を有する単位としてのマイクロクラスターの原子構造と電子状態を詳細に解析し、それらが示す様々な特性との関係を包括的に理解することを目的とした。本論文は種々のマイクロクラスターについて行った研究結果を7章にわたってまとめたものであり、各章で得られた結論は以下のように要約される。

第1章 序論

マイクロクラスターの特徴と材料科学および工業応用上での重要性、コンピューターシミュレーションによる材料科学研究について説明すると共に、本研究の意義と目的を述べた。

第2章 計算方法

本章では、研究手段としての量子論的計算手法について述べた。まず、本研究で主に用いたタイトバインディング法の概要を述べ、本研究で電荷効果を取り扱うために拡張した自己無撞着タイトバインディング法を説明した。続いて、タイトバインディング法を基に本研究で新たに開発した振動解析と赤外活性スペクトルの計算方法、最安定構造探索法であるAdaptive Simulated Annealing法および遺伝的アルゴリズムについて説明した。また、マイクロクラスターの磁気特性に関する研究のために本研究で用いた第一原理計算法である離散変分法を説明した。さらに、本研究で行なった現スーパーコンピューターの限界までを活用する大規模計算に対応するために施した計算プログラムの最適化について述べた。

第3章 タイトバインディング法による炭素クラスターの研究

本章では、 C_{60} に代表される籠型グラファイト曲面からなる炭素クラスターについて研究を行った。炭素クラスターとしては、 C_{240} トラス構造、 C_{60} ダイマー、正負のイオンをドーブした C_{480} ナノチューブおよび負のガウス曲率を持つ周期的グラファイト曲面を取り上げた。

まず、対称性を限定した6種類の C_{240} 異性体について構造最適化と電子状態の計算を行った。また振動解析から内部構造の特性や対応する振動モードについて考察し、クラスターの安定性が、5員環と7員環の配置の違いや断面の形状に強く依存することを示した。さらに、クラスターを結晶中に配置した場合にその電子状態が変化することから、周囲の環境にも依存することを示した。

次に、光重合によって生成された C_{60} ダイマーの基本構造の決定を試みた。従来はエネルギーのみの比較に留まっていた議論を、本研究では9種類の C_{60} ダイマーの赤外活性スペクトルを計算し、実験結果との比較を行な

うことにより、より精密な構造決定を可能とした。計算の結果、図1に示す[2+2]シクロ環化構造が、実験で生成される C_{60} ダイマーの構造であることを示した。また、振動モードの解析から、ダイマー化の際に新たに出現するスペクトルが2個の C_{60} を結ぶボンディングに起因するモードであることを確認した。この結果は、赤外活性スペクトルを用いた解析が、従来実験的には困難であったマイクロクラスターの安定構造研究に有効な手法であることを示すものである。

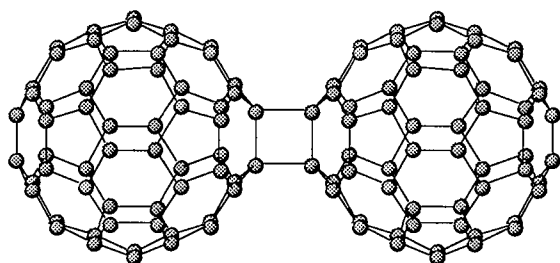


図1: [2+2]シクロ環化構造

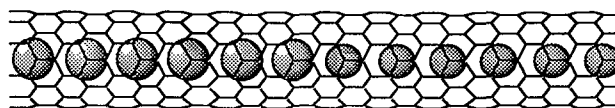


図2: $K_6I_6C_{480}$ ナノチューブ

続いて、図2に示すカリウムとヨウ素をドーピングした480原子から構成されたカーボンナノチューブの電子構造を自己無撞着タイトバインディング法を用いて計算した。計算の結果、ナノチューブに不純物をドーピングした場合、バンドギャップにアクセプターとドナーレベルが形成されることが明らかになり、本来半導体であるジグザグ型ナノチューブの電子状態が金属的な電子状態に変化することを導出した。また、ドーピングによって生じたポテンシャル障壁をモデル化し、チューブの電気伝導特性を議論した。これにより、従来よりも格段に小さいナノスケールでのN-P接合が実現でき、それによりナノチューブを用いた新しいナノスケール電子デバイスの可能性を示した。

最後に、3種類の負のガウス曲率を持つグラファイト曲面の構造最適化とバンド計算を行った。9員環を含んだグラファイト曲面においても2種類の曲面の凝集エネルギーは、fcc- C_{60} よりも完全なグラファイトシートに近く、その存在の可能性を示した。

第4章 タイトバインディング法によるシリコンクラスターの研究

本章では、確率論的計算手法をタイトバインディング法と組み合わせ、シリコンクラスターの最安定構造の探索を行った。

前半ではAdaptive Simulated Annealing法を用いて原子数が30までのシリコンクラスターの最安定構造探索を行った。並列計算機を活用した広い空間での探索の結果、多くのクラスターが Si_{12} の正二十面体構造を基本として構成されていることが示された。また原子数が13、18、22、24のクラスターに魔法数と言える凝集エネルギーとバンドギャップの特異性が見られた(図3)。特異性を示すクラスターに対しては、赤外活性スペクトルを計算し、今後の実験による構造決定の手がかりとなる情報を提供した。

本章の後半では、材料科学における遺伝的アルゴリズム適用の可能性について議論した。 $Si(001)$ 面の表面再構成問題の計算に遺伝的アルゴリズムを初めて応用し、エネルギー的に最も安定な構造として完全な対称性を持ったダイマー構造を検出した。この最安定構造は、他の計算手法と比べて格段に短い21世代までの計

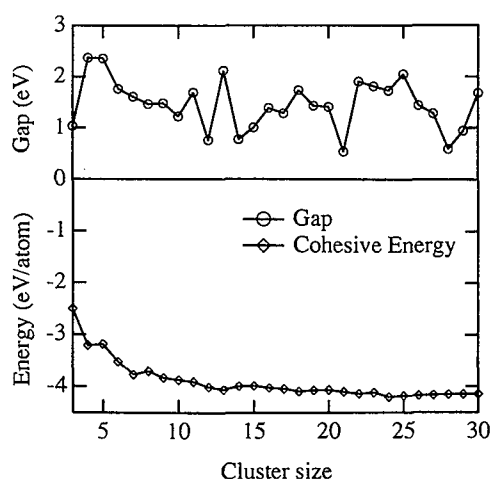


図3: シリコンクラスターのHOMO-LUMO Gapと凝集エネルギーのサイズ依存性

算によって得ることができ、材料科学における遺伝的アルゴリズムの有用性を示した。

第5章 タイトバインディング法による金属クラスターの研究

本章では、金属クラスターにおける電子構造の違いが、幾何学構造に及ぼす影響を明らかにする目的で、原子数が2から30のTiクラスターとCuクラスターの最安定構造を比較した。Adaptive Simulated Annealing法を用いてTiクラスターの最安定構造を求めた結果、Tiクラスターの構造は、原子数が4ですでに3次元構造に移行し、 Ti_{13} において正二十面体構造となることを示した。この結果は、 Cu_8 において初めて3次元的な構造に移行するCuクラスターと大きく異なっており、クラスターの電子構造の違いが幾何学構造に大きく影響することを確認した。また、TiクラスターにはCuクラスターに存在する魔法数がなく、その特性は滑らかに結晶状態に移行することを示した。さらに、バルクへの遷移状態を調べるために、正二十面体構造と面心立体構造を持つ Ti_{55} 、 Ti_{147} および Cu_{147} の構造を最急降下法を用いて最適化した。これらの構造のエネルギーを比較した結果、Tiクラスターは Ti_{55} までに図4に示す面心立体構造への遷移を起こしているのに対し、Cuクラスターは Cu_{147} においても正二十面体構造を維持していることが判明した。

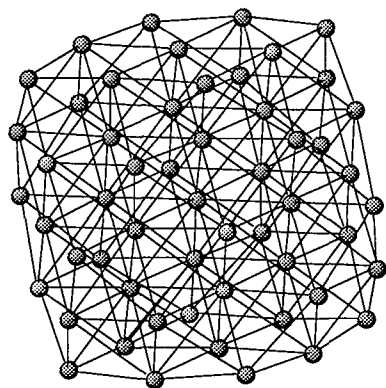


図4: 面心立方構造 Ti_{55}

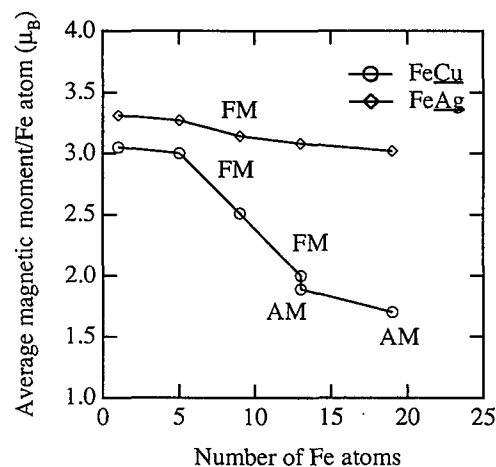


図5: $FeCu$, $FeAg$ クラスターの平均磁気モーメント/ Fe 原子の変化

第6章 CuおよびAg中のFeクラスターの磁性

本章では、金属中に局在した磁気モーメントの発生メカニズムの解明を目的として、第一原理計算を用いてCuおよびAgクラスター中に埋め込まれたFeクラスターの磁気特性と電子構造に関する研究を行った。前半ではFe不純物を埋め込んだ場合に、母相の格子変形の効果が局在磁気モーメントや電子構造に及ぼす影響を議論し、実験値と比較した。計算の結果、原子半径に大きな違いがある $FeAg$ システムが不純物の影響を受けその格子定数を大きく変化させたのに対し、 $FeCu$ システムではその影響がないことを示した。得られたFe不純物の磁気モーメントは、 $FeCu$ 、 $FeAg$ に対してそれぞれ $3.05\mu_B$ 、 $3.31\mu_B$ で、実験値とよい一致を示した。また、両システムで仮想束縛状態が確認された。Fe不純物の磁気モーメントと第一隣接原子までの距離の関係から、 $FeCu$ における $3d-3d$ 軌道混成が、 $FeAg$ における $3d-4d$ 軌道混成よりも強いことを明らかにした。

本章の後半では、fcc-FeクラスターをCu/Ag母相に埋め込んだ場合の磁気特性について計算を行った。 $FeCu$ システムにおけるFeクラスターは、図5に示すように、サイズが大きくなるに従い強磁性相から反強磁性相へと変化し、ナノスケールFe/Cu(100)薄膜と共通の特徴を持つことを示した。一方、 $FeAg$ システムでは、大きな磁気モーメントを持った強磁性相のみが安定であることを示した。

第7章 結言

本研究によって得られた成果をまとめ総括とした。

審査結果の要旨

材料の創製において、原子レベルでその制御が可能となりつつある。その中で、従来のバルクと異なる物性を持つマイクロクラスターを単位とした材料は、その将来的発展が期待されるため、最近特に注目を集めている。本論文は、従来なされていた規模をはるかに超えたシミュレーション計算を行うことにより、このようなマイクロクラスターの持つ特異な構造と物性の詳細を明らかにしたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、本論文で用いるタイトバインディング法と離散変分法の概要、本研究で新たに開発した振動解析法、系の最安定構造を高速に求めるための **Adaptive simulated annealing** 法と遺伝的アルゴリズム、大規模計算を可能とするためのベクトル化および並列化技法について述べている。

第3章では、タイトバインディング法によって、炭素クラスターの構造と電子状態の詳細を研究した結果をまとめた。 C_{240} トーラス、 C_{60} ダイマー、ナノチューブ、および負曲率周期的グラフアイト曲面、を対象として、それらの構造、電子状態、光学特性、伝導特性、等を導出し、ナノデバイスへの応用までを提言している。

第4章では、タイトバインディング法によって、シリコンクラスターの構造と電子状態の詳細を研究した結果をまとめた。実験的には、まだ分離されていないため、これらのクラスターの構造は不明である。本研究によって、はじめて系統的に30原子系までの最安定構造が明らかにされ、さらにIRスペクトルの予測がなされた。

第5章では、タイトバインディング法によって、チタンクラスターの構造と電子状態の詳細を研究した結果をまとめた。既に計算され、魔法数が確認されていた銅クラスターとの比較を行った結果、チタンクラスターには魔法数がなく、各種物性は徐々にバルク値に近づくことが分かった。

第6章では、離散変分法によって、銅および銀中に埋め込まれた鉄クラスターの磁性の詳細を研究した。不純物としての鉄原子は、バルクの値をはるかに凌ぐ $3\mu_B$ という大きな磁気モーメントを持つ。鉄クラスターは、そのサイズおよび媒体により強磁性や反強磁性を示し、磁気モーメントは系が大きくなると徐々にバルク値に近づくことを明らかにしている。

第7章は結論である。

以上要するに、本論文は、タイトバインディング法および離散変分法を適用して、種々のマイクロクラスターの持つ特異な構造と物性を明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。